

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年12月23日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/111125 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 51/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007795
- (22) 国際出願日: 2004年5月28日 (28.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-168261 2003年6月12日 (12.06.2003) JP
特願2003-193321 2003年7月8日 (08.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 柴田 高男 (SHI-BATA, Takao) [JP/JP]; 〒6700954 兵庫県姫路市栗山町53-603 Hyogo (JP). 高木 彰 (TAKAKI, Akira) [JP/JP]; 〒6570025 兵庫県神戸市灘区高德町1-2-13-202 Hyogo (JP). 三枝 一範 (SAEGUSA, Kazunori) [JP/JP]; 〒6540035 兵庫県神戸市須磨区中島町2-5-19-302 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER-MODIFIED STYRENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム変性スチレン系樹脂組成物

(57) Abstract: A rubber-modified styrene resin composition excellent in impact resistance, tensile strength, and moldability. The rubber-modified styrene resin composition comprises 99.9 to 97 wt.% rubber-modified styrene resin (E) and 0.1 to 3 wt.% polyorganosiloxane-containing graft copolymer (D), and is characterized in that the polyorganosiloxane-containing graft copolymer (D) is a specific copolymer produced using a polyorganosiloxane (A) obtained by polymerizing 99.9 to 99.6 wt.% organosiloxane with 0.1 to 0.4 wt.% graft crosslinking agent.

(57) 要約: 耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れるゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供する。ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9 ~ 97 重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1 ~ 3 重量%からなる樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン (A) を用いた特定の共重合体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物により達成できる。

WO 2004/111125 A1

明細書

ゴム変性スチレン系樹脂組成物

技術分野

- 5 本発明は、粉体特性に優れ、かつゴム変性スチレン系樹脂の耐衝撃性を大きく向上させるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、および該共重合体を少量配合するゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 ゴム変性スチレン系樹脂、特にABS樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、剛性、加工性などを有するため、各種雑貨、自動車の内外装用部材、ジャー炊飯器、電子レンジなどの家電製品のハウジングや部品、電話機、ファクシミリなどのOA機器のハウジングや部品などに広く使用されている。

- 15 近年、ABS樹脂の欠点である耐侯性を改良するために、ABS樹脂のゴム成分を、光、熱に対し不安定な二重結合を有するブタジエン系ゴムから二重結合をほとんど有さないアクリル系ゴムに置き換えたAAS樹脂が開発されている。しかし、アクリル系ゴムは、ブタジエン系ゴムに比べて耐衝撃性が発現しにくいという問題がある。

- 20 AAS樹脂またはABS樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、有機系シリコーンオイルを添加する方法が提案されている(特開2001-31830号公報)。しかしながら、シリコーンオイルを添加する従来の方法では、その添加量が多い場合、成形品表面の不具合を生じさせるという問題点を有していた。

- 25 また、ゴム変性スチレン系樹脂の二次加工性を改良する方法として、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を添加する方法が提案されている(特開平7-331025号公報)。しかしながら、該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体においてポリオルガノシロキサン量が多い場合、得られるグラフト共重合体をパウダー状態で得ることが困難であり、更に樹脂に添加した場合、外観不良や耐衝撃性が低下するという問題を有していた。

発明の開示

本発明は、シリコーンオイルを用いた場合、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を用いた場合の前記のごとき問題を解消し、耐衝撃性および引張強度に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

本発明は、特定組成のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が粉体特性に優れ、かつゴム変性スチレン系樹脂に少量配合した際に成形品の耐衝撃性を大きく向上させ、成形品の表面性に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9～97重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1～3重量%からなるゴム変性スチレン系樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン99.9～99.6重量%とグラフト交叉剤0.1～0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン (A) を用いた次の (a-1) 及び (a-2) から選ばれるいずれか一方の重合体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

(a-1) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、ポリオルガノシロキサン (A) 86～94.99重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50重量%からなる単量体 (B) 0.01～5重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (C) 5～13.99重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) を重合して得られる共重合体、
(a-2) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、ポリオルガノシロキサン (A) 72.5重量部以上、86重量部未満の存在下に、ビニル系単量体 (C) 27.5～14重量部 ((A)、(C) を合わせて100重量部) を重合して得られる共重合体。

好ましい実施態様としては、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン99.9～99.6重量%とグラフト交叉剤0.

1～0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン(A)を用いた(a-1)の共重合体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

5 好ましい実施態様としては、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)が、オルガノシロキサン99.9～99.6重量%とグラフト交叉剤0.1～0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン(A)を用いた(a-2)の共重合体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

10 好ましい実施態様としては、ゴム変性スチレン系樹脂(E)99.9～99.1重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)0.1～0.9重量%からなることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるビニル系単量体(b-2)および(C)が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およびマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)は、(a-1)ポリオルガノシロキサン(A)86～94.99重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(b-1)100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体(b-2)0～50重量%からなる単量体(B)0.01～5重量部を重合し、さらにビニル系単量体(C)
25 5～13.99重量部((A)、(B)および(C)を合わせて100重量部)を重合して得られるもの。または、(a-2)ポリオルガノシロキサン(A)72.5重量部以上、86重量部未満の存在下に、ビニル系単量体(C)27.5～14重量部((A)、(C)を合わせて100重量部)を重合し

て得られるものである。

本発明のポリオルガノシロキサン (A) は、オルガノシロキサンを重合することにより得ることができる。

5 本発明に用いるオルガノシロキサンは、一般式 $R_m Si O_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するものでも良いが、環状構造を有するオルガノシロキサンが好ましい。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基およびそれらをシアノ基などで置換した
10 置換炭化水素基などをあげることができる。

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状にあるいは分岐状のオルガノシロキサンをあげることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。
15

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (A) の重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することができる。

本発明に用いるグラフト交叉剤としては、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。
20
25

前記グラフト交叉剤の使用量は、オルガノシロキサンとグラフト交叉剤の合計を100重量%として0.1～0.4重量%であり、好ましくは0.1～0.35重量%であり、より好ましくは0.15～0.3重量%である。グラフト交叉

剤の使用量が0.1重量%未満ではポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得ることが困難になる傾向にあり、グラフト交叉剤の使用量が0.4重量%を超えると最終成形体の耐衝撃性が低下する傾向がある。

本発明に用いる架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3-ビス〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔2-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-(ジメトキシメチルシリル)エチル〕ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤をあげることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。前記架橋剤を用いる場合その添加量は、ポリオルガノシロキサン(A)に対して10重量%以下、好ましくは3重量%以下を使用するのが好ましい。10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン(A)の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

本発明のポリオルガノシロキサン(A)の平均粒子径は、好ましくは0.008~0.6 μ mであり、より好ましくは0.01~0.3 μ mである。平均粒子径が0.008 μ m未満では製造上ラテックスを安定的に得ることは難しく、0.6 μ mを超えると最終成形体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向がある。

ポリオルガノシロキサン(A)は、米国特許第2891920号、同第3294725号明細書などに記載されている方法、すなわちオルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤を、アルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザーなどの高速攪拌機を用いた高速せん断により水中に乳化分散した後、乳化重合する方法により、製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、ポリオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると共に、重合開始剤ともなるので好適である。この乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤の合計量に対して、通常0.1~5重量%、好ましくは0.3

～3重量%である。また、重合温度は、通常5～100℃である。

5 本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるポリオルガノシロキサン(A)量は72.5～95重量部である。ポリオルガノシロキサン(A)量が72.5重量部未満では、最終に得られる変性スチレン系樹脂組成物の耐衝撃性改良効果が低下する傾向にあり、95重量部を超えると、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得ることが困難となる傾向がある。

10 本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるポリオルガノシロキサン(A)量が86～94.99重量部の場合、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得るために単量体(B)は0.01～5重量部を重合し、さらにビニル系単量体(C)5～13.99重量部を重合する必要がある。単量体(B)は、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(b-1)100～50重量%、好ましくは100～80重量%、およびその他の共重合可能なビニル単量体(b-2)0～50重量%、
15 好ましくは0～20重量%からなる。多官能性単量体(b-1)の量が50重量%未満では最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下し、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得にくい傾向にある。単量体(B)成分が0.01重量部未満ではポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)がパウダー状で得られにくい傾向がある。5重量部を越えると最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。
20

多官能性単量体(b-1)の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

25 その他の共重合可能な単量体(b-2)の具体例としては、例えば、(i)スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ブチルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、(ii)アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、(iii)アクリ

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(iv)イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体、(v)マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミドなどのマレイミド系単量体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるポリオルガノシロキサン(A)量が72.5重量部以上、86重量部未満の場合、単量体(B)を用いなくても(A)成分とビニル系単量体(C)を27.5~14重量部重合することでポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得ることができる。

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるビニル系単量体(C)は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)とゴム変性スチレン系樹脂(E)との相溶性を確保してゴム変性スチレン系樹脂(E)にポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記ビニル系単量体(B)中のその他の共重合可能な単量体(b-2)と同じものがあげられる。

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)における、ポリオルガノシロキサン(A)存在下での単量体(B)の重合、さらなる(C)のグラフト重合は、通常の乳化重合によって得ることができる。

乳化重合によって得られたグラフト共重合体(D)ラテックスからポリマーを分離する方法としては、例えばラテックスに(i)塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、(ii)塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、(iii)塩酸、硫酸、リン酸などの無

機酸および（i v）酢酸などの有機酸を添加することによりラテックスを凝固させた後、脱水乾燥する方法があげられる。また、凍結凝固法、スプレー乾燥法も使用することもできる。

5 得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）は、ゴム変性スチレン系樹脂（E）に配合され、耐衝撃性に優れた樹脂組成物を与える。

前記ゴム変性スチレン系樹脂（E）としては、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体からなるABS樹脂、前記ABS樹脂のスチレンの一部または大部分を α -メチルスチレンまたはマレイミドなどに置き換えた耐熱ABS樹脂、前記ABS樹脂のブタジエンをエチレンープロピレン系ゴムやポリブチルアクリレートなどに置き換えた（耐熱）AES樹脂または（耐熱）AAS樹脂などがあげられる。これらのゴム変性スチレン系樹脂は、単独で用いてもよく、または2種以上の組み合わせで用いてよい。さらに、前記ゴム変性スチレン系樹脂（E）とポリカーボネート、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどの1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20 ゴム変性スチレン系樹脂（E）に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）の配合量としては、耐衝撃性、加工性の点から、ゴム変性スチレン系樹脂99.9～97重量%に対し0.1～3重量%であり、さらには99.9～99.1重量部に対し0.1～0.9重量%配合することが好ましい。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）の配合量が0.1重量%未満では最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向があり、3重量%を超えると加工性が低下する（成形品の表面に黒スジが発生する等の不具合が発生する）傾向がある。

25 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）とゴム変性スチレン系樹脂（E）との樹脂組成物の製造は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合した後、ロール、単軸押出機、2軸押出機、ニーダーなどの熔融混練機で混練することにより行うことができる。

この際、樹脂組成物には、通常使用される配合剤を、例えば顔料、着色剤、熱

安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤などを配合することができる。

- 得られた耐衝撃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、
- 5 カレンダー成形法などを適用することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定するものではない。

- 10 なお、実施例および比較例における評価方法を、以下にまとめて示す。

〔重合転化率〕

ラテックスを120℃の熱風乾燥機で1時間乾燥して固形成分量を求め、(固形成分量/仕込み単量体量)×100(%)の計算式にて算出した。

〔体積平均粒子径〕

- 15 ポリオルガノシロキサン粒子の体積平均粒子径を、ラテックスの状態で測定した。測定装置として、LEED&NORTHROP INSTRUMENTS社のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

〔粉体特性〕

- 20 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスを凝固、脱水、乾燥した後のパウダー状態を、下記基準で評価した。

◎：パウダー表面に粘着感がなく、良好なパウダーが得られた。

○：パウダー表面に粘着感があるものの、パウダーが得られた。

×：大きな塊となり、パウダーが得られなかった。

- 25 〔耐衝撃性〕

ペレット状の樹脂組成物を、射出成形機((株)ファナック製、FAS-75D)を用いてシリンダー設定温度240℃にて、1/4インチバー形状(127×12.7×厚み6.35mm)の試験片を作製した。該試験片を、ASTM D

ー 2 5 6 に準じて、23℃にてノッチ付き I Z O D 衝撃強度（単位：J/m）を測定した。

〔引張り強度〕

5 ペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-75D）を用いてシリンダー設定温度240℃にてASTM D-638記載のASTM-1号ダンベル（厚み3mm）の試験片を作製した。該試験片を、ASTM D-638に準じて、23℃にてオートグラフ（島津製作所製、DSS-2000）を用いて引張速度10mm/秒で引張強度（単位：MPa）を測定した。

〔成形加工性〕

10 ペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-100B）を用いてシリンダー設定温度240℃にて平板（100×150mm、厚さ2mm）を20枚連続成形し、成形品の表面を目視にて下記基準で評価した。

○：20枚中すべてに表面不具合（黒スジの発生）が観察されない。

×：黒いスジ状の表面不具合が1枚以上観察された。

15

（A）ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造

（製造例1）ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D-1）の製造

20 攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水300重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン99.8重量部、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン0.2重量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5重量部（固形分）からなる混合物をホモミキサー（TOKUSHU KIKAKOGYO製モデルM）で7000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製したものを一括投入した。

25 次に、ドデシルベンゼンスルホン酸1.5重量部を10重量%水溶液として添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で10時間攪拌を続けた後、23℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、得られたラテックスのpHを6.5に調節して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン（A-1）ラテックスを得た。得られたポリオルガノシロ

キサン (A-1) ラテックスの体積平均粒子径は、 $0.19\mu\text{m}$ であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部、および上記ポリオルガノシロキサン (A-1) ラテックス 89 重量部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 60°C まで昇温した。 60°C 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた後、メタクリル酸アリル 1 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部の混合物を一括追加し、 60°C で 1 時間攪拌を続けた。その後、アクリロニトリル 2.5 重量部、スチレン 7.5 重量部、クメンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部の混合物を 1 時間かけて滴下追加し、追加終了後 1 時間攪拌を続けて、グラフト共重合体 (D-1) ラテックスを得た。重合転化率は 99% であった。

得られたラテックスに対して塩化カルシウム 4 重量部を 5 重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 95°C まで加熱した後、 50°C まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) を得た。

(製造例 2 ~ 14) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-2 ~ 14)

表 1 に示したように、ポリオルガノシロキサン製造時のオルガノシロキサン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランの組成比およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ量を変更した以外は、製造例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックス (A-2) ~ (A-8) を得た。

表 2 に示したように、ポリオルガノシロキサン (A)、メタクリル酸アリル (B) およびビニル系単量体 (C) の組成を変更した以外は、製造例 1 と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-2) ~ (D-14) を得た。

(製造例 15) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-15)

表 1 に示したように、ポリオルガノシロキサン製造時のグラフト交叉剤を 3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランから 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランに変更した以外は、製造例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサンラテックス (A-9) を得た。

表 2 に示したように、得られたポリオルガノシロキサンラテックス (A-9) を用いた以外は、製造例 1 と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-15) を得た。

ポリオルガノシロキサン (A-1) ~ (A-9) の重合組成および体積平均粒子径を表 1 に示す。

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) ~ (D-15) の単量体組成、重合転化率および得られたパウダー状態を表 2 に示す。

15

20

25

(表1)

[illegible]

(表2)

グラフト共重合体(D)の重合組成														
	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10	D-11	D-12	D-13	D-14 D-15
(A) ポリオルガノシロキサン(A-1)	89	87	80	80	35									
ポリオルガノシロキサン(A-2)						87								
ポリオルガノシロキサン(A-3)							85						70	90
ポリオルガノシロキサン(A-4)								75						
ポリオルガノシロキサン(A-5)									80					
ポリオルガノシロキサン(A-6)										85				
ポリオルガノシロキサン(A-7)											85			
ポリオルガノシロキサン(A-8)												35		
ポリオルガノシロキサン(A-9)														85
(B) メタクリル酸アリル	1	3	10	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
(C) アクリロニトリル	2.5	2.5	2.5	2.5	16.5	2.5	3.8	6.3	5	3.8	3.8	16.3	7.5	2.5
スチレン	7.5	7.5	7.5	7.5	51.5	7.5	11.2	18.7	15	11.2	11.2	48.7	22.5	7.5
クメンハイドロパーオキサイド	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07	0.03	0.01
重合転化率(%)	99	99	99	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
パウダー特性	○	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	×	◎

(B) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

(製造例 16) ゴム変性スチレン系樹脂 (E-1)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 200 重量部、パルミチン酸ナトリウム 0.7 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 45℃ まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.3 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた。1 段目の単量体としてブチルアクリレート 75 重量部、トリアリルシアヌレート 0.3 重量部およびクメンハイドロパーオキシド 0.037 重量部の混合物を 6 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃ で 1 時間攪拌した。この際、滴下開始後 1.5 時間目および 3 時間目に各々パルミチン酸ナトリウム 0.25 重量部 (固形分) を添加した。続いて、2 段目の単量体としてブチルアクリレート 25 重量部、トリアリルシアヌレート 0.4 重量部およびクメンハイドロパーオキシド 0.013 重量部の混合物を 3 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃ で 1 時間攪拌し、重合を終了した。重合転化率は 99% であった。得られたアクリル系ゴム重合体のラテックスの体積平均粒子径は 0.092 μm であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部、および上記アクリル系ゴム重合体ラテックス 50 重量部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 65℃ まで昇温し、パルミチン酸ナトリウム 0.3 重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた後、アクリロニトリル 12 重量部、スチレン 38 重量部およびクメンハイドロパーオキシド 0.3 重量部の混合物を 5 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、65℃ で 2 時間攪拌し、重合を終了し、アクリル系ゴム含有グラフト共重合体 (e-1) のラテックスを得た。重合転化率は 98% であった。

他方、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部およびパルミチン酸ナトリウム 0.5 重量部 (固形

分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で70℃まで昇温した。70℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部、硫酸第一鉄(七水塩)0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル28重量部、スチレン72重量部、クメンハイドロパーオキサイド0.2重量部およびt-ブチルメルカプタン0.3重量部の混合物を8時間かけて連続滴下追加した。この際、滴下開始後1.5時間目および3時間目に各々パルミチン酸ナトリウム0.5重量部(固形分)を添加した。追加終了後70℃で2時間攪拌し、重合を終了し、重合体(e-2)のラテックスを得た。重合転化率は98%であった。

得られたアクリル系ゴム含有グラフト共重合体(e-1)ラテックスおよび重合体(e-2)ラテックスを60:40の重量割合で混合した後、塩化カルシウム3重量部を5重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のゴム変性スチレン系樹脂(E-1)を得た。

(製造例17) ゴム変性スチレン系樹脂(E-2)

100L耐圧重合機に純水200重量部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、ブタジエン100重量部、ロジン酸カリウム0.3重量部、ロジン酸ナトリウム0.1重量部、炭酸ナトリウム0.05重量部および過硫酸カリウム0.2重量部を仕込んだ。60℃まで昇温して重合を開始し、30時間重合を継続させた。得られたジエン系ゴム重合体ラテックスの体積平均粒子径は0.2312μmであり、重合転化率は95%であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水250重量部、および上記ジエン系ゴム重合体ラテックス70重量部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で65℃まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部および硫酸第一鉄(七水塩)0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル8重量部、スチレン22重量部、クメンハイ

ドロパーオキサイド 0.3 重量部の混合物を 5 時間かけて連続滴下追加し、追加終了後 65℃で 2 時間攪拌し、重合を終了し、ジエン系ゴム含有グラフト共重合体 (e-3) のラテックスを得た。重合転化率は 98%であった。

得られたジエン系ゴム含有グラフト共重合体 (e-3) ラテックスと製造例 7
5 で得られた重合体 (e-2) ラテックスを 20 : 80 の重量割合で混合し、フェノール系抗酸化剤 (旭電化工業 (株) 製 AO-50) 0.5 重量部を加えた後、塩化カルシウム 3 重量部を 5 重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のゴム変性スチレン系樹脂 (E-2) を得た。

10

(実施例 1)

ゴム変性スチレン系樹脂 (E-1) 99.7 重量部、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) 0.3 重量部、エチレンビスステアリルアミド 1 重量部およびフェノール系抗酸化剤 (旭電化工業 (株) 製、AO-20) 0.2 重量部を配合し、ヘンシェルミキサー (カワタ (株) 製、SMV-20) を用いて 5 分間攪拌してブレンドした。さらに、ベント式単軸押出機 ((株) タバタ製 HV-40-28) を用いてシリンダー設定温度 230℃にて熔融混練して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを、射出成形機 ((株) ファナック製、FAS-75D) を用いて、シリンダー設定温度 240℃にて必要な試験片を射出成形して作製し、物性評価を行った。その評価結果を表 3 に示す。

15

20

(実施例 2 ~ 10)

表 3 に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびゴム変性スチレン系樹脂の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し物性評価を行った。その評価結果を表 3 に示す。

25

(比較例 1 ～ 1 3)

表 4 に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびゴム変性スチレン系樹脂の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し物性評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。

ただし、比較例 4 と比較例 1 3 に関しては、表 2 に示したようにポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (D) のパウダー特性が悪く、通常の方法ではペレット、および試験片の作成は困難であったが、物性評価のため一旦パウダー状に加工した後、ペレットを製造した。

10

15

20

25

(表4)

		比較例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
樹脂組成物	ゴム変性	100															
	スチレン系樹脂		100														
	ポリオルガノロキサン 含有 グラフト共重合体 (D)	D-1															
		D-2					5										
		D-3			0.3												
		D-4				0.3											
		D-5					0.3										
		D-6						0.3									
		D-7							4								
		D-8															
		D-9															
		D-10															
		D-11									0.3						
		D-12										0.3					
		D-13											0.3				
		D-14												0.3			
		D-15															
シリコンオイル																	
SH-200																	
物性 評価	IZOD衝撃強度 (J/m)	130	160	150	330	150	350	150	380	200	250	150	250	320	200	300	
	引張強度 (MPa)	33	48	33	33	32	28	33	29	30	32	33	33	33	33	32	
	成形加工性	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	×	

(比較例 1 4)

表 4 に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) の代替としてシリコンオイル (東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製、SH-200 (粘度 10000 cST)) 0.3 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。

(比較例 1 5)

樹脂組成比率をゴム変性スチレン系樹脂 (E-1) 99.2 重量部およびシリコンオイル 0.8 重量部に変更した以外は、比較例 1 4 と同様にしてペレットを製造し、射出成形を行って試験片を作製し、その後、射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、粉体特性に優れ、ゴム変性スチレン系樹脂に該共重合体を少量配合した樹脂組成物より得られた成形品は耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れる。

産業上の利用可能性

本発明の特定組成のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体をゴム変性スチレン系樹脂に少量配合した樹脂組成物は、ゲーム機、電話機、携帯電話機、ノート型パソコン、デスクトップ型パソコン、プリンター、コピー機、ファクシミリなどの OA 機器のハウジングや部品、電気冷蔵庫、ルームエアコン、電気洗濯機、掃除機などの家庭電気機器のハウジングや部品、レジスター、コンソールボックス、ピラー、センターパネル、メーターパネル、コントロールスイッチパネル、コラムカバーなどの自動車内装部材、ラジエーターグリル、ホイールキャップ、ホイールカバー、外装ピラー、センターピラー、ランプハウジング、ドアミラーハウジングなどの自動車外装部材などに利用することが可能である。

請求の範囲

1. ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9~97重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1~3重量%からなるゴム変性スチレン系樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン99.9~99.6重量%とグラフト交叉剤0.1~0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン (A) を用いた次の (a-1) 及び (a-2) から選ばれるいずれか一方の共重合体であることを特徴とするゴム変性スチレン系樹脂組成物。

(a-1) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、ポリオルガノシロキサン (A) 86~94.99重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100~50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0~50重量%からなる単量体 (B) 0.01~5重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (C) 5~13.99重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) を重合して得られる共重合体、

(a-2) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、ポリオルガノシロキサン (A) 72.5重量部以上、86重量部未満の存在下に、ビニル系単量体 (C) 27.5~14重量部 ((A)、(C) を合わせて100重量部) を重合して得られる共重合体。

2. ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン99.9~99.6重量%とグラフト交叉剤0.1~0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン (A) を用いた (a-1) の共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

3. ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、オルガノシロキサン99.9~99.6重量%とグラフト交叉剤0.1~0.4重量%とを重合してなるポリオルガノシロキサン (A) を用いた (a-2) の共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

4. ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9~99.1重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1~0.9重量%からなることを

特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

5. ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるビニル系単量体 (b-2) および (C) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、

(メタ) アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およ

5 びマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-264935 A (Kaneka Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), All references (Family: none)	1-5
A	JP 2001-278927 A (Kaneka Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), All references (Family: none)	1-5
A	JP 2002-20574 A (Kaneka Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), All references (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2004 (22.07.04)Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-106863 A (Kaneka Corp.), 17 April, 2001 (17.04.01), All references (Family: none)	1-5
A	JP 2000-119477 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), All references (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/007795

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl. C08L51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-264935 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 09. 26, 全文献 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-278927 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 10. 10, 全文献 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-20574 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 01. 23, 全文献 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-106863 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 04. 17, 全文献	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中島 庸子

4 J 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 2000-119477 A (テクノポリマー株式会社) 2000.04.25, 全文献 (ファミリーなし)	1-5